

Process for producing ethyl-acetate from synthetic gas through ethanol and acetic acid

Publication number: CN1351988
Publication date: 2002-06-05
Inventor: LUO HONGYUAN (CN); WU ZHIHUA (CN); DING YUNJIE (CN)
Applicant: DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST (CN)
Classification:
- international: C07C67/08; C07C69/14; C07C67/00; C07C69/00;
(IPC1-7): C07C69/14; C07C67/08
- European:
Application number: CN20001023253 20001115
Priority number(s): CN20001023253 20001115

Report a data error here

Abstract of CN1351988

The present invention relates to a preparation method of ethyl acetate. Ethanol and acetic acid in the crude product synthesized with synthetic gas and containing ethanol, acetic acid, acetaldehyde and other two-carbon containing oxygen compounds are esterified directly and distilled to separate and prepare ethyl acetate product. The present invention has the advantages of rich material source, no consumption of grains and petroleum resource, and low production cost. In the crude product, acetaldehyde with boiling point far lower than other components may be separated through distillation before esterification or may be converted by means of the disproportionation and condensation technology into ethyl acetate product.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

M916-CN

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

C07C 69/14

C07C 67/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00123253.3

[43] 公开日 2002 年 6 月 5 日

[11] 公开号 CN 1351988A

[22] 申请日 2000.11.15 [21] 申请号 00123253.3

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 罗洪原 吴治华 丁云杰 林培滋

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利代理有限公司

代理人 朱光林

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 从合成气经乙醇和乙酸制取乙酸乙酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及乙酸乙酯的制取方法。其过程是从合成气($H_2 + CO$)合成的乙醇、乙酸和乙醛等二碳含氧化合物粗产品中的乙醇和乙酸直接酯化并进行蒸馏分离制取乙酸乙酯产品的方法。优点:原料来源丰富,不消耗粮食和日趋紧张的石油资源,有利于生产成本的降低,合成粗产品中的乙醛沸点比其他组分低得多,可以在酯化前或酯化过程中便利地蒸馏分离得到纯的乙醛产品,也可以利用成熟的歧化缩合技术把乙醛转化成乙酸乙酯产品。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种从合成气经乙醇和乙酸制取乙酸乙酯的方法，其特征在于：从合成气 H_2+CO ，采用促进的担载铈催化剂合成乙醇、乙酸和乙醛等二碳含氧化合物粗产品，直接把粗产品中的乙醇和乙酸在催化剂的作用下酯化转化和蒸馏分离制取乙酸乙酯；

合成的二碳含氧化合物中的乙醛可以在酯化前或酯化过程中利用乙醛沸点低、挥发性高的性质先行蒸馏分离，由此得到的纯乙醛可以直接作为产品，通过岐化缩合的方法转化成乙酸乙酯产品；

酯化过程使用硫酸催化剂，或者使用 H-型离子交换树脂，如磺酸型，羧酸型、分子筛 ZSM-5 等、担载的或非担载的固体酸，如硅钨酸、磷钼酸等和改性的氧化物催化剂，如硫酸改性的氧化锆等酸性固体催化剂；

对合成二碳含氧化合物粗产品蒸馏分离出乙醛、含酸废水及脱除丙醇和丁醇等重组分后得到的乙酸乙酯、乙醇和部分水的溶液，用水作为萃取剂萃取蒸馏的方法使乙酸乙酯和乙醇分离，含少量水的粗乙酸乙酯可以利用乙酸乙酯作为带水剂、用低于 $10^{\circ}C$ ，最好低于 $5^{\circ}C$ 的冷水冷却塔顶馏出物使其冷凝并分成油层，乙酸乙酯和水层，分出水层，把塔内乙酸乙酯中的水除去，而得到符合工业标准的乙酸乙酯产品；

粗乙酸乙酯中所含的部分水用冷冻分层分离的办法把水除去，而得到纯的乙酸乙酯产品。

001139

说明书

从合成气经乙醇和乙酸制取乙酸乙酯的方法

本发明提供一个从合成气合成乙醇、乙酸和乙醛等二碳含氧化合物粗产品，及把粗产品中的乙醇和乙酸直接酯化并蒸馏分离制取乙酸乙酯的过程。

在已经申请的中国专利（申请号：96 11 9439.1；98 113757.1）日本公开特许公告（J57-062233，J57-109731，J60-255741，J60-259232，J61-178939，J61-178940，J61-178941）和德国专利 DE3203060 中曾经描述，在促进的担载铑催化剂的催化作用下，可以从合成气直接合成乙醇、乙酸、乙醛等二碳含氧化合物。生产乙酸乙酯的传统方法是由乙醇和乙酸酯化蒸馏制得，其不足是工艺方法复杂，原材料要求严格，成本高，生产过程难以实现。

本发明的目的是要提供一个从合成气合成乙醇、乙酸和乙醛等二碳含氧化合物粗产品，及把粗产品中的乙醇和乙酸直接酯化并蒸馏分离制取乙酸乙酯的方法。

本发明所说的制取乙酸乙酯方法具体从合成气 H_2+CO ，采用促进的担载铑催化剂合成乙醇、乙酸和乙醛等二碳含氧化合物粗产品，直接把粗产品中的乙醇和乙酸在催化剂的作用下酯化转化和蒸馏分离制取乙酸乙酯。其过程：

合成的二碳含氧化合物中的乙醛可以在酯化前或酯化过程中利用乙醛

沸点低、挥发性高的性质先行蒸馏分离，由此得到的纯乙醛可以直接作为产品，通过岐化缩合的方法转化成乙酸乙酯产品；

酯化过程使用硫酸催化剂，或者使用 H-型离子交换树脂，如磺酸型，羧酸型、分子筛 ZSM-5 等、担载的或非担载的固体酸，如硅钨酸、磷钼酸等和改性的氧化物催化剂，如硫酸改性的氧化锆等酸性固体催化剂；

对合成二碳含氧化合物粗产品蒸馏分离出乙醛、含酸废水及脱除丙醇和丁醇等重组分后得到的乙酸乙酯、乙醇和部分水的溶液，用水作为萃取剂萃取蒸馏的方法使乙酸乙酯和乙醇分离，含少量水的粗乙酸乙酯可以利用乙酸乙酯作为带水剂、用低于 10℃，最好低于 5℃ 的冷水冷却塔顶馏出物使其冷凝并分成油层，乙酸乙酯和水层，分出水层，把塔内乙酸乙酯中的水除去，而得到符合工业标准的乙酸乙酯产品；

粗乙酸乙酯中所含的部分水用冷冻分层分离的办法把水除去，而得到纯的乙酸乙酯产品。

本发明所说的制取乙酸乙酯方法中的酯化步骤，可以使用间歇的釜式酯化方式或连续的塔式酯化方式，酯化催化剂是常规的硫酸催化剂或分子筛、氢型离子交换树脂和改性的氧化物等酸性的固体催化剂，间歇式的釜式酯化方式一般适用于规模较小的生产，而连续的塔式酯化方式更适合于规模较大的生产，有利于提高酯化率和生产效率。常规的硫酸酯化催化剂来源方便，但回收利用困难并给环境带来污染；分子筛催化剂、离子交换树脂催化剂等应用于酯化过程已在经济 and 环境保护上给生产带来效益。

本发明优点：这一新方法由于原料合成气可以从天然气或煤制得，原

00:11:30

料来源丰富，不消耗粮食和日趋紧张的石油资源，有利于生产成本的降低。合成粗产品中的乙醛沸点比其他组分低得多，可以在酯化前或酯化过程中便利地蒸馏分离得到纯的乙醛产品，也可以利用成熟的歧化缩合技术把乙醛转化成乙酸乙酯产品。

本发明之实施例：

在加压条件下由合成气反应制得的二碳含氧化合物粗产品 1000 克，其组成为：乙醇 14.6w%，乙酸 15.4w%，乙醛 16.2w%，乙酸乙酯 5.1w%，丙醇 3.0 w%，丁醇 5.2 w%和水 40.5w%，加入浓硫酸 9 克，在 80℃预酯化和蒸馏出纯乙醛后，连续往的酯化蒸馏塔中加入乙醇 400 克，控制塔釜温度 105-110℃，从塔顶取出含部分水的醇和酯的混合馏分，塔釜残液为含少量硫酸和乙酸的废水，塔顶馏分经重组分塔从塔底分出丙醇和丁醇重组分后，用水作为萃取剂，把含乙醇、乙酸乙酯和水的塔顶馏分进行萃取蒸馏，从塔釜分出含乙醇的水溶液，从塔顶得到粗乙酸乙酯再经蒸馏脱水，即可得到纯度 99%的乙酸乙酯产品，含乙醇和部分乙酸乙酯的水溶液蒸馏回收含少量乙酸乙酯和水的乙醇，供酯化蒸馏塔循环利用。丙醇和丁醇脱水后蒸馏分离可得丙醇和丁醇副产品。